

09/700494

PCT/JP99/02679

JP99/02679

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EJU

07.06.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 6月 3日

REC'D 27 JUL 1999

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第154507号

出 願 人
Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

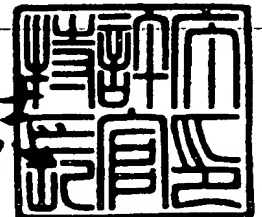
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3044900

【書類名】 特許願

【整理番号】 11D8JP

【提出日】 平成10年 6月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 51/00

【発明の名称】 フルオロアルキルカルボン酸の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 市原 一義

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 青山 博一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタ
ービル

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-203-0941

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076510

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【弁理士】

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】 100109427

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 活人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオロアルキルカルボン酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 R_fCH_2OH (式中、 R_f は炭素数 1～16 のフルオロアルキル基を示す) で表されるフルオロアルキルアルコールを硝酸により酸化することを特徴とする一般式 R_fCOOH (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法。

【請求項 2】 金属触媒の存在下で酸化することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 金属触媒が、鉄、ニッケル、銅およびバナジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属、該金属の酸化物または該金属の塩である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 一般式 R_fCOOH (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸を、反応開始時に反応系内に存在させることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】 反応途中に、反応系内に酸素を仕込むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】 反応系内に酸素を仕込み、硝酸の仕込量を、一般式 R_fCH_2OH (式中、 R_f は前記と同様) で表されるフルオロアルキルアルコールに対する化学量論量以下にすることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、界面活性剤、医・農薬等の原料として産業上有用な化合物であるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

従来、カルボン酸を合成する方法は数多く検討されており、有機合成化学における重要な反応技術の一つである。例えば、アルコール、アルデヒド等を酸化す

る場合には、固体触媒を用いる酸素酸化反応、クロム酸、過マンガン酸カリウム、硝酸等の化学酸化剤による酸化反応、液相自動酸化反応等が知られている。しかしながら、これらには、固体触媒が高価であること、選択的にカルボン酸に変換することが困難となる場合があること、化学酸化剤に毒性がある場合が多いこと等の問題がある。

【0003】

また、フルオロアルキルアルコールを対応するフルオロアルキルカルボン酸に比較的良い収率で酸化するには、重クロム酸カリウム／硫酸 (T. Hudlicky et al., J. Fluorine Chem., (1992), 59(1), 9-14.)、過マンガン酸カリウム (I. Lehms et al., DD 268685)、二酸化窒素 (R. M. Scribner, J. Org. Chem., (1964), 29巻, 279-283. または ibid., (1964), 29巻, 284-286.) 等の化学酸化剤を用いる方法、有機または無機酸銅塩触媒／アルカリ／酸素等を用いる方法 (I. P. Skibida et al., WO 93/12059) 等が知られている。しかしながら、クロム酸や過マンガン酸カリウムを用いる方法は、反応後の廃棄物処理の問題がある。二酸化窒素を用いる方法は、反応に二酸化窒素を2当量仕込み、反応時間に10時間以上要する問題がある。また、二酸化窒素の仕込量を増やしたり、反応温度を上昇させると、副生成物量が増大する。銅塩触媒／アルカリ／酸素酸化法はカルボン酸の選択率が低いことや、反応終了時に、触媒、溶媒等の除去等の分離精製に問題を有する。

【0004】

また、硝酸を用いてフルオロアルキルアルコールを対応するフルオロアルキルカルボン酸に酸化する方法には、D. R. Bear, Ind. Eng. Chem., (1959), 51巻, 829-830. および Y. Desirant, Bull. Sci. acad. roy. Belg., (1929), 15巻, 966-982. などが知られている。Desirantの報告によると、硝酸をアルコールに対して約2.5当量必要とし、還流下、反応完結に2.5日要することなどの問題点を有する。酸素を反応中に導入することにより、反応基質に対して硝酸仕込量を化学量論量以下とする例は、炭化水素系の硝酸酸化では公知であるが (John W. Ager, Jr. DE 2116212)、フルオロアルキルアルコールを硝酸酸化する場合は、知られていない。

【0005】

本発明の課題は、従来の製造方法の欠点を解消し、安価に、フルオロアルキルカルボン酸を高い選択率で製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、酸化剤として硝酸を用いてフルオロアルキルアルコールを酸化することにより、フルオロアルキルカルボン酸が高転化率でかつ高選択率で製造されることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、下記に示すと通りのフルオロアルキルカルボン酸の製造方法を提供するものである。

1. 一般式 $RfCH_2OH$ (式中、 Rf は炭素数1～16のフルオロアルキル基を示す) で表されるフルオロアルキルアルコールを硝酸により酸化することを特徴とする一般式 $RfCOOH$ (式中、 Rf は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法。
2. 金属触媒の存在下で酸化することを特徴とする上記項1に記載の方法。
3. 金属触媒が、鉄、ニッケル、銅およびバナジウムからなる群より選択される少なくとも1種の金属、該金属の酸化物または該金属の塩である上記項2に記載の方法。
4. 一般式 $RfCOOH$ (式中、 Rf は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸を、反応開始時に反応系内に存在させることを特徴とする上記項1～3のいずれか1項に記載の方法。
5. 反応途中に、反応系内に酸素を仕込むことを特徴とする上記項1～4のいずれか1項に記載の方法。
6. 反応系内に酸素を仕込み、硝酸の仕込量を、一般式 $RfCH_2OH$ (式中、 Rf は前記と同様) で表されるフルオロアルキルアルコールに対する化学量論量以下にすることを特徴とする上記項5に記載の方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、フルオロアルキルアルコールを硝酸で酸化せしめ、対応するフルオロアルキルカルボン酸を得る方法である。

【0009】

本発明で用いるフルオロアルキルアルコールは、一般式 R_fCH_2OH (式中、 R_f は炭素数1～16のフルオロアルキル基を示す) で表される。より具体的には、 $H(CF_2)_nCH_2OH$ または $F(CF_2)_nCH_2OH$ で表されるものであり、ここで n は1～16である。好ましくは、 $H(CF_2)_nCH_2OH$ で表されるもののうち、 n は2、4、6、8、10、12、14、16であり、 $F(CF_2)_nCH_2OH$ で表されるもののうち、 n は1～3である。

【0010】

本発明で用いる硝酸の濃度は、5%以上であり、好ましくは30～70%である。

【0011】

原料のフルオロアルキルアルコールに対する硝酸の仕込みモル比は、化学量論量以下である2以下でよく、通常0.1～2、好ましくは0.3～1である。

【0012】

また、原料アルコールに対する硝酸の仕込みモル比は、原料アルコールの種類によって異なる。原料のフルオロアルキルアルコールのフルオロアルキル基が長鎖になるほど、硝酸の仕込みモル比を大きくするのが好ましい。

【0013】

本発明で使用する金属触媒としては、鉄、ニッケル、銅、バナジウムなどの金属、該金属の酸化物および該金属の塩が好ましい。それらのうち、銅粉、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、塩化ニッケル、塩化銅、バナジウム酸アンモニウム、酸化バナジウム(V)を使用するのが、より好ましい。

【0014】

金属触媒の仕込み重量比は、原料アルコールに対して、通常0.0001以上であり、0.001～0.1が好ましい。金属触媒の仕込み量を増やすと、反応圧力と反応温度を低減させることが可能となるが、金属触媒が多すぎると反応で生成したフルオロアルキルカルボン酸が金属塩となってしまう、分離操作に影響

する場合がある。

【0015】

反応温度は、通常 80～200℃であり、好ましくは 100～150℃である。

【0016】

反応圧力は、反応終了までに、最大 2.5 MPa（ゲージ圧力）まで上昇するので、反応器の価格等を考慮した場合、反応圧力を制御して反応を進行させるのが好ましい。反応圧力を制御する方法は、酸素を仕込む方法で反応圧力を 0.4～1.0 MPa（ゲージ圧力）に調節して反応を進行させることが好ましい。

【0017】

反応系内へ酸素を仕込むことにより、フルオロアルキルアルコールに対する硝酸の仕込みモル比を低減させることができるとともに、反応圧力の調節に役立つ。また、反応中は窒素酸化物の除害が不要となる。酸素の仕込み方法は、反応中に随時仕込んでいく方法が好ましい。

【0018】

酸素の仕込みは、原料フルオロアルキルアルコールの転化率が 100%に達するまで継続される。酸素の必要量は、原料フルオロアルキルアルコールに対するモル比で 0.7～0.9 となる。

【0019】

酸素による圧力調節では、反応せしめるフルオロアルキルアルコールのフルオロアルキル基が長鎖であるほど、設定すべき反応圧力値を大きくするのが好ましい。

【0020】

フルオロアルキルカルボン酸を反応前に予め仕込んで反応開始時に反応系内に存在させることにより、反応圧力設定値を低減させることが可能である。フルオロアルキルカルボン酸の添加量は、フルオロアルキルアルコールに対するモル比で 0.01～2 が好ましく、0.1～1 がより好ましい。

【0021】

反応時間は、通常 10～20 時間程度である。反応時間は、設定した反応圧力

が高いほど短縮することができる。また、フルオロアルキルカルボン酸および／または金属塩触媒を存在させると、4～8時間に短縮することができる。

【0022】

反応終了時に、窒素酸化物は、乾式法、湿式法等の公知の除害方法で処理できる。

【0023】

一般式 R_fCOOH で表されるフルオロアルキルカルボン酸のうち、 R_f が炭素数4以上のフルオロアルキル基であるフルオロアルキルカルボン酸が生成した場合、反応終了時に、反応混合物は二層に分液する。上層は硝酸層であり、フルオロアルキルカルボン酸は専ら下層に濃縮して存在する。

【0024】

本発明の目的物であるフルオロアルキルカルボン酸は、公知の方法で分離、精製することができる。例えば、抽出、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の方法を用い得る。

【0025】

【実施例】

以下に実施例を挙げて説明する。

【0026】

実施例1（反応圧力を酸素で調整する場合）

1000mlガラス製耐圧容器、フッ素樹脂製上蓋、攪拌翼、温度計保護管、フッ素樹脂製差込管、圧力計、安全弁および酸素ポンベからの仕込み配管を有するオートクレーブに、 $H(CF_2)_6CH_2OH$ (664.00g、2.00mol)、55%硝酸 (114.55g、1.00mol) および $FeCl_2 \cdot nH_2O$ (0.0066g) を予め仕込んだ。攪拌しながら加熱すると、反応圧力が上昇し始めた。加熱開始から3.1時間後、反応温度が125℃で、反応圧力は0.6MPa（ゲージ圧力、以下同様）に達した。この時点から、気相部に酸素を一回当たり0.35g (11.00mmol) ずつ仕込み、反応圧力を0.6MPaに制御した。加熱開始から6.5時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応終了とした $[H(CF_2)_6$

CH_2OH 転化率100.0g.c.% (ガスクロマトグラフィー%、以下同様)、 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 選択率100.0g.c.%]。反応終了までに、気相部に仕込まれた酸素量は46.72g (1.46mol)であった。この後、さらに酸素を仕込み続け、残存した窒素酸化物を硝酸に変換した後、残圧を解放した。反応混合物は二層に分液するので、攪拌停止後、下層に濃縮した粗カルボン酸 [$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$] 765.78g を分液操作から得た。この粗カルボン酸を、減圧下、精留することによって、高純度 (99g.c.%以上) のカルボン酸 [$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$] 499.75g が単離収率65.26mol%で得られた。

【0027】

実施例2 (フルオロアルキル基の鎖長が大きな場合)

実施例1で用いたオートクレープに、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ (500.00g、1.16mol)、55%硝酸 (132.87g、1.16mol) および $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.0050g) を予め仕込んだ。実施例1と同様に攪拌しながら加熱すると、3.8時間後に、反応温度が125℃で、反応圧力は0.8MPaに達した。この時点から、実施例1と同様に気相部に酸素を仕込み、反応圧力を0.8MPaに制御した。加熱開始から7.0時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応終了とした [$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ 転化率100.0g.c.%、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ 選択率99.6g.c.%]。この後、実施例1と同様の操作を実施し、下層に濃縮した粗カルボン酸 [$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$] 651.93g を、分液操作から得た。この粗カルボン酸を、減圧下、精留することによって、高純度 (96g.c.%以上) のカルボン酸 [$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$] 475.13g が単離収率72.8mol%で得られた。

【0028】

実施例3 (フルオロアルキルカルボン酸を反応前に添加する場合)

実施例1で用いたオートクレープに、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ (518.40g、1.20mol)、 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$ (269.60g、0.60mol)、55%硝酸 (137.45g、1.20mol) および $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

O (0.0079 g) を予め仕込んだ。実施例 1 と同様に攪拌しながら加熱すると、2.6 時間後に、反応温度が 125℃ で、反応圧力は 0.6 MPa に達した。この時点から、実施例 1 と同様に気相部に酸素を仕込み、反応圧力を 0.6 MPa に制御した。加熱開始から 5.4 時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応終了とした [H(CF₂)₈CH₂OH 転化率 100.0 g.c.%, H(CF₂)₈COOH 選択率 99.6 g.c.%]。実施例 1 と同様の操作を実施し、下層に濃縮した粗カルボン酸 [H(CF₂)₈COOH] 835.36 g を、分液操作から得た。この粗カルボン酸を、減圧下、精留することによって、高純度 (96 g.c.% 以上) のカルボン酸 [H(CF₂)₈COOH] 586.04 g が単離収率 72.19 mol% で得られた。仕込んだ H(CF₂)₈COOH を除くと、本実施例で製造された H(CF₂)₈COOH は 392.85 g であった。

【0029】

実施例 4 (硝酸層と二層分液しない場合)

実施例 1 で用いたオートクレーブに、CF₃CH₂OH (200.00 g、2.00 mol)、55% 硝酸 (114.55 g、1.00 mol) および FeCl₂·nH₂O (0.0020 g) を予め仕込んだ。実施例 1 と同様に攪拌しながら加熱すると、3.0 時間後に、反応温度が 125℃ で、反応圧力は 0.75 MPa に達した。この時点から、実施例 1 と同様に気相部に酸素を仕込み、反応圧力を 0.75 MPa に制御した。反応開始から 6.0 時間後、原料フルオロアルキルアルコールの消失をガスクロマトグラフィーで確認した後、反応終了とした [CF₃CH₂OH 転化率 100.0 g.c.%, CF₃COOH 選択率 98.5 g.c.% 以上]。この後、実施例 1 と同様の処理を実施したところ、CF₃COOH の硝酸水溶液 (361.18 g、物質収支 99.43 mass%) が得られた。

【0030】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の製造方法の欠点を解消し、安価に、フルオロアルキルカルボン酸を高い選択率で製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の製造方法の欠点を解消し、安価に、フルオロアルキルカルボン酸を高い選択率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式 $RfCH_2OH$ (式中、 Rf は炭素数1～16のフルオロアルキル基を示す) で表されるフルオロアルキルアルコールを硝酸により酸化することを特徴とする一般式 $RfCOOH$ (式中、 Rf は前記と同様) で表されるフルオロアルキルカルボン酸の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100065215
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 三枝 英二

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】 100109427

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番1号 北浜T
NKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 活人

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社